

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-67467

(43)公開日 平成5年(1993)3月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/58	8520-4K		
	4/02	C 8939-4K		
	10/40	Z 8939-4K		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平3-229175

(22)出願日 平成3年(1991)9月9日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 鈴木 良雄

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72)発明者 八木 英美子

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 非水系二次電池

(57)【要約】

【目的】 サイクル性に優れ、且つ過充電特性に優れた二次電池を提供する。

【構成】 Li_xMZryO_z (Mはコバルト、或いはコバルトを主体とし、ニッケル、マンガンの少なくとも一種を少量含む混合金属を表す。xは0.35 \leq x \leq 1.70、yは0.01 \leq y \leq 0.30、zは1.95 \leq z \leq 3.00の各数である)を正極活物質とする非水系二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Li_xMZYrO_z (Mはコバルト、あるいはコバルトを主体とし、ニッケル、マンガンの少なくとも一種を少量含む混合金属を表す。xは $0.35 \leq x \leq 1.70$ 、yは $0.01 \leq y \leq 0.30$ 、zは $1.95 \leq z \leq 3.00$ の各数である)を正極活物質とする非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規な二次電池に関し、特にサイクル特性に優れた二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より非水系二次電池は水溶液系二次電池に比べ高電圧、高エネルギー密度であり、自己放電に優れるなど大いに期待されている。すなわち、従来の鉛電池、ニッケル-カドミ電池などに代わり、層状化合物のインターカレーションを利用する新しい型の電池が注目を集めている。

【0003】例えば、層状化合物のインターカレーションを利用した例として、カルコゲナイト系化合物が挙げられる。例えば Li_xTiS_2 、 Li_xMoS_3 等のカルコゲナイト系化合物正極は比較的優れたサイクル性を有しているものの、卑な電位を有する金属リチウムを負極に用いた場合でも、実用的な放電電圧はせいぜい2V前後であり、非水系電池の特徴の一つである高起電力という点で必ずしも満足のいくものではなかった。

【0004】一方、バナジウム、マンガン、コバルト、ニッケル等を中心金属とするリチウム複合酸化物を正極活物質として用いた場合には高起電力が得られる点で注目されている。特に特開昭55-136131号公報、特開昭62-90863号公報、特開昭63-121258号公報等で開示されているリチウムと遷移金属、更に要すれば非遷移金属等からなる複合酸化物を正極活物質とする非水系二次電池は3V以上の高起電力が得られ極めてエネルギー密度が高く次世代の高性能二次電池として大いに期待されている。更にかかる複合酸化物を正極として用いた場合の特徴としてリチウム複合酸化物そのものが既にリチウムをイオンとして含有して居り、負極活物質として必ずしも金属リチウムを用いなくても電池系を形成し得るという特徴をも有して居り、安全性の面でも優れた電池として期待されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このようにリチウムと遷移金属、更に要すれば非遷移金属との複合酸化物を正極に用いた電池は優れた特性を有する可能性のある二次電池といえる。特開昭55-136131で開示されている $LiCoO_2$ は層状化合物で、コバルト酸化物の層間にリチウムがインターカレートした構造をとっている。これを用いた非水系二次電池の充電反応は、正極の

複合酸化物のリチウムイオンがデインターカレーションして負極に移動し、逆に放電する場合には負極活物質からリチウムイオンが正極活物質の層間へインターカレーションすることによって進行する。すなわち正極の複合酸化物のリチウムイオンが出入りする反応を繰り返すことによって、充放電を繰り返すことができる。

【0006】しかしながら、上述のように正極活物質として複合酸化物、負極活物質として金属リチウム等を用いた電池を作成すると、これらは充放電の進行と共にリチウム等が劣化しパウダー状になって、長期にわたって使用することが困難である課題を有している。そこでこのような課題を解決するために炭素質材料を負極電極材料として、また正極活物質としては高い放電電位を有することから、リチウムを含む化合物である Li_xCoO_2 (xは $0.05 \sim 1.10$)を用いることが提案されている。しかしながらこのような炭素質材料を負極に用い、 Li_xCoO_2 (xは $0.05 \sim 1.10$)を正極材料に用いると、充放電の繰り返しによって Li_xCoO_2 の結晶構造が徐々に壊れ、複合酸化物に可逆的に出入り可能なリチウム量(ドープ量)が減少して、サイクル劣化の一因となる。

【0007】本発明は上述のような非水系二次電池の充放電の繰り返しによる正極活物質の劣化を防止し、長期間充放電を繰り返すことのできる信頼性の高い非水系二次電池を提供することを目的として提案されたものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記問題点を解決するために本発明者は鋭意検討した結果、リチウム-コバルトにジルコニウムを添加した複合酸化物は充放電を繰り返しても構造変化が少なく、サイクル性に優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明は、 Li_xMZYrO_z (Mはコバルト、或いはコバルトを主体としニッケル、マンガンの少なくとも一種を少量含む混合金属を表す。xは $0.35 \leq x \leq 1.70$ 、yは $0.01 \leq y \leq 0.30$ 、zは $1.95 \leq z \leq 3.00$ の各数である)を正極活物質とする非水系二次電池を提供せんとするものである。

【0009】以下本発明を詳細に説明する。上記 Li_xMZYrO_z はLi、M、Zr各々の金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、有機酸塩等を混合せしめた後、空气中または酸素雰囲気下において600~1000℃、好ましくは800~960℃の温度範囲で焼成することにより得られる。ここでジルコニウムの置換比率は特に制限されないが、放電容量、自己放電率を考慮すれば、コバルトに対して1%以上、30%以下であることが好ましい。より好ましくは2%以上、20%以下である。

【0010】ジルコニウムの置換の効果については未だ明確ではないが、結晶構造中にジルコニウムが存在する

ことにより、リチウムのインターカレーション、デインターカレーションが容易になり、さらにリチウムがデインターカレーションした際の結晶構造の崩壊を防ぎ、電池のサイクル性を向上させることが考えられる。本発明で正極活物質として用いる一般式 $\text{Li}_x\text{M}_z\text{R}_y\text{O}_z$ で示されるリチウム複合酸化物において、Mはコバルト、あるいはコバルトを主体としニッケル、マンガンの少なくとも一種を少量含む混合遷移金属を表す。ここで少量とはコバルトに対し、30%以下程度をいう。

【0011】またxの値は、組成、充電状態、放電状態により変動し、その範囲は $0.35 \leq x \leq 1.70$ である。またyの値は $0.01 \leq y \leq 0.30$ であり、基本的には充電、放電により変動しない。yの値が0.01未満、0.30を超える場合には、放電容量、サイクル性の低下、自己放電率の増加などの現象が発生し、二次電池用活物質として十分な性能が得られず好ましくない。

【0012】またzの値は $1.95 \leq z \leq 3.00$ の範囲であり、焼成時の雰囲気およびジルコニウム、アルカリ金属の組成比によって変動する。また本発明でいうドープ量とは、充放電時に可逆的に移動するリチウム量をいい、実施例中で用いられるドープ量は、コバルトを基準として複合酸化物中のリチウムの何パーセントが可逆的に移動するかを表す。

【0013】本発明の複合酸化物を用いて正極を作成する時には、有機重合体をバインダーとして用いることができる。その際には、該有機重合体を溶媒に溶解せしめたバインダー溶液に電極活物質を分散せしめたものを塗工液として用いる方法、また、該有機重合体の水乳化分散液に電極活物質を分散せしめたものを塗工液として用いる方法、予め予備成形された電極活物質に該有機重合体の溶液及び／または分散液を塗布する方法などが一例として挙げられる。用いるバインダー量は特に限定されるものではないが、通常、電極活物質100重量部に対し0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部の範囲である。

【0014】ここで用いられる有機重合体は特に限定されるものではないが、該有機重合体が25℃、周波数1kHzにおける比誘電率が4.5以上の値を有する場合、特に好ましい結果をもたらす、特に電池性能として、サイクル性、過電圧などの面で優れた特性を有する。かかる条件を満たす有機重合体の一例を示せば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、クロロプレン、塩化ビニリデン等の重合体もしくは共重合体、ニトロセルロース、シアノエチルセルロース、多硫化ゴム等が挙げられる。

【0015】かかる方法により電極を製造するに際し、前記塗工液を基材上に塗布乾燥することにより成形される。この時要すれば、集電体材料と共に成形しても良いし、また、別法としてアルミ箔、ニッケル箔、チタン

箔、銅箔、SUS箔、モリブデン箔等の集電体を基材として用いることもできる。本発明の活物質を用いて製造される電池電極には、前記バインダー、導電補助剤、その他添加剤、例えば増粘剤、分散剤、増量剤、粘着補助剤などが添加されても良いが、少なくとも本発明の活物質が25重量%以上含まれているものをいう。導電補助剤としては、金属粉、導電金属酸化物粉、カーボン等が挙げられる。特にかかる導電補助剤の添加は本発明の活物質を用いる場合に顕著な効果が見い出せる。

【0016】中でも、好ましい結果を与えるのはカーボンであり、通常活物質100重量部に対して1~30重量部の添加により著しい過電圧の低下効果が発現し、優れたサイクル性を発揮する。ここでいうカーボンとは、負極炭素質材料とは異なる特性が要求されるものであり、必ずしも特定されたカーボンを意味するものではないが、一例としてグラファイト、カーボンブラック等が挙げられる。特に好ましい組合せとして、平均粒径0.1~10ミクロンのカーボンと平均粒径0.01~0.08ミクロンのカーボンを混合して用いた場合、特に優れた効果を与える。

【0017】本発明で用いられる負極活物質は特に限定されるものではないが、金属リチウム、リチウム合金、 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 Li_xWO_2 等の金属酸化物負極、ポリアセチレン、ポリp-フェニレン等の導電性高分子負極、ピッチ系カーボン、気相成長法炭素繊維等の炭素質系材料等が挙げられる。特に炭素質材料等のリチウムイオンをインターカレートし得る物質を、負極に用いた場合に優れた効果が発揮される。

【0018】本発明の非水系二次電池を組み立てる場合の基本構成要素として、前記本発明の活物質を用いた電極、更にはセパレーター、非水電解液が挙げられる。セパレーターとしては特に限定されないが、織布、不織布、ガラス織布、合成樹脂微多孔膜等が挙げられるが、薄膜、大面積電極を用いる場合には、例えば特開昭58-59072号に開示される合成樹脂微多孔膜、特にポリオレフィン系微多孔膜が、厚み、強度、膜抵抗の面で好ましい。

【0019】非水電解液の電解質としては特に限定されないが、一例を示せば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiPF_6 、 LiI 、 LiAlCl_4 、 NaClO_4 、 NaBF_4 、 NaI 、 $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ 、 $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ 、 KPF_6 等が挙げられる。また、用いられる電解液の有機溶媒としては、例えばエーテル類、ケトン類、ラクトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、硫黄化合物、塩素化炭化水素類、エステル類、カーボネート類、ニトロ化合物、リン酸エステル系化合物、スルホラン系化合物などを用いることができるが、これらのうちでもエーテル類、ケトン類、ラクトン類、ニトリル類、エステル類、塩素化炭化水素類、カーボネート類、スルホラ

ン系化合物が好ましい。更に好ましくは環状ラクトン類、あるいは環状ラクトンと環状カーボネート類との混合物である。

【0020】これらの代表例としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、アニソール、モノグライム、アセトニトリル、プロピオニトリル、4-メチル-2-ペンタノン、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、1, 2-ジクロロエタン、γ-ブチロラクトン、ジメトキシエタン、メチルフォルメイト、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルチオホルムアミド、スルホラン、3-メチルスルホラン、リン酸トリメチル、リン酸トリエチルおよびこれらの混合溶媒等を挙げることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0021】更に要すれば、集電体、端子、絶縁板等の部品を用いて電池が構成される。また、電池の構造としては、特に限定されるものではないが、正極、負極、更に要すればセパレーターを単層または複層としたペーパー型電池、積層型電池、または正極、負極、更に要すればセパレーターをロール状に巻いた円筒状電池等の形態が一例として挙げられる。

【0022】

【実施例】以下、実施例、比較例により本発明を更に詳しく説明するが、これらの実施例に限定されるものではない。

【0023】

【実施例1】炭酸リチウムと酸化コバルト、酸化ジルコニウムを所定のモル比で混合した後、空气中で930℃にて3時間焼成することによって複合酸化物 $\text{Li}_x\text{M}_2\text{Zr}_y\text{O}_z$ を得た。この複合酸化物をボールミルで粉碎後、水洗、乾燥し、平均粒径15ミクロン以下の $\text{Li}_{1.1}\text{CoZr}_{0.05}\text{O}_{2.15}$ を正極活物質とし、グラファイトおよびアセチレングラファイトを導電剤とし、フッ素ゴムを結着剤とし、各々 $\text{Li}_{1.1}\text{CoZr}_{0.05}\text{O}_{2.15}$ ：グラファイト：アセチレンブラック：フッ素ゴム=100：7.5：2.5：2の重量比で混合したものを、ポリアクリロニトリルのジメチルホルムアミド溶液に混合してペースト状としてA1箔に塗布乾燥したシートを正電極とし、ニードルコークス粉末を負極活物質とし、フッ素ゴムを結着剤とし、ニードルコークス：フッ素ゴム=95：5の重量比で混合したものをポリアクリロニトリルのジメチルホルムアミド溶液に混合してペースト状としてNi箔に塗布乾燥したシートを負電極とし、Li金属を参照極とし、図1に示す電池を製造した。なおセパレーター7としてポリプロピレン不織布を使用し、電解液としてプロピレンカーボネートとγ-ブチロラクトンの混合溶媒（体積比=1：1）にホウフッ化リチウムを1.0Mの濃度に調整した液を用いた。

【0024】この電池を定電圧4.2Vで7時間充電した後、1.0mA/cm²の定電流で終止電圧2.7Vまで放電した。この充放電サイクルを繰り返した際の放電容量の変化を図2に示す。

【0025】

【比較例1】 LiCoO_2 を正極活物質とし、グラファイトおよびアセチレンブラックを導電剤とし、フッ素ゴムを結着剤とし、各々 LiCoO_2 ：グラファイト：アセチレンブラック：フッ素ゴム=100：7.5：2.5：2の重量比で混合したものをポリアクリロニトリルのジメチルホルムアミド溶液に混合してペースト状としてA1箔に塗布乾燥したシートを正電極とした他は実施例1と同じ電池を製造し、同様の評価を行った。結果を図3に示す。

【0026】比較例1に例示したように LiCoO_2 では100サイクルで放電容量が53.7%にまで低下するのに対して、実施例1に例示したジルコニウム含有複合酸化物の場合には89.6%と良好なサイクル性を示した。また、表1にサイクルに伴う過電圧の変化をまとめたが、 LiCoO_2 の場合100サイクルで0.4Vまで増大するのに対して、 $\text{Li}_{1.1}\text{CoZr}_{0.05}\text{O}_{2.15}$ の場合には0.05V程度で微少な増加に留まっていた。

【0027】

【実施例2～5】実施例1においてZr含有量を表2に示す通りに変えた以外は全く同様に実施した。結果を併せて表2に示す。ここで、サイクル性は100サイクル目の1サイクル目の容量に対する割合(%)を表す。

【0028】

【実施例6】実施例1において $\text{Li}_{1.1}\text{CoZr}_{0.05}\text{O}_{2.15}$ の代わりに $\text{Li}_{1.2}\text{CoZr}_{0.05}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{2.35}$ を用いた以外は全く同様に実施した。結果を表3に示す。

【0029】

【実施例7】実施例1において $\text{Li}_{1.1}\text{CoZr}_{0.05}\text{O}_{2.15}$ の代わりに $\text{Li}_{1.2}\text{CoZr}_{0.05}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2.35}$ を用いた以外は全く同様に実施した。結果を表3に示す。

【0030】

【実施例8】負極としてポリアセチレン負極を用いた他は実施例1と全く同様に実施した。結果を表4に示す。ポリアセチレン負極の調製法は以下の通りである。N₂雰囲気下、内容積800mlのガラス容器にトルエン50mlをとり、テトラブトキシチタン6ml、トリエチルアルミニウム10mlを加えて触媒を調製した。容器を-78℃に冷却後、系内を排気し、容器壁面に触媒液を塗布し、アセチレンガスを導入した。直ちに壁面に膜状ポリアセチレンが生成し、15分放置後系内を排気した。トルエンで洗浄後0.5N-HCl-MeOHで5回洗浄した後、乾燥し取り出した。

【0031】この膜状ポリアセチレンを250℃で5秒間熱処理した後用いた。

【0032】

*【0033】

【比較例2】負極としてポリアセチレン負極を用いた他は比較例1と全く同様に実施した。結果を表4に示す。*

【表1】

	組成	サイクル数	過電圧/V
実施例1	$\text{Li}_{1.1}\text{CoZr}_{0.05}\text{O}_{2.15}$	1	0.04
		50	0.04
		100	0.05
		200	0.05
比較例1	LiCoO_2	1	0.04
		50	0.10
		100	0.22
		200	0.40

【0034】

【表2】

	組成	放電容量 AH/kg	ドープ量 %	サイクル 性 %
実施例1	$\text{Li}_{1.1}\text{CoZr}_{0.05}\text{O}_{2.15}$	137.1	54.0	89.6
比較例1	LiCoO_2	142.8	52.2	53.7
実施例2	$\text{Li}_{1.04}\text{CoZr}_{0.02}\text{O}_{2.06}$	140.1	52.8	87.7
3	$\text{Li}_{1.2}\text{CoZr}_{0.1}\text{O}_{2.3}$	130.6	55.2	86.4
4	$\text{Li}_{1.3}\text{CoZr}_{0.15}\text{O}_{2.45}$	126.7	57.7	82.8
5	$\text{Li}_{1.4}\text{CoZr}_{0.2}\text{O}_{2.6}$	106.2	50.9	79.6

【0035】

【表3】

	組成	放電容量 AH/kg	サイクル 性 %
実施例 6	$Li_{1.2}CoZr_{0.05}Ni_{0.1}O_{2.35}$	129.7	88.2
7	$Li_{1.2}CoZr_{0.05}Mn_{0.1}O_{2.35}$	130.2	87.6

【0036】

【表4】

	放電容量 AH/kg	サイクル性 %
実施例 8	130.1	87.6
比較例 2	141.6	54.2

【0037】

【発明の効果】本発明の電池は従来の非水系二次電池の欠点であったサイクル特性が飛躍的に改良され、小型電池機器用、電気自動車用等民生用、産業用の電源として広く有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の実施例、比較例で用いた電池の構造図を示す。

【図2】図2は本発明電池の1サイクル目の放電容量を100としたとき、各充電サイクル毎の放電容量(%)を示す。

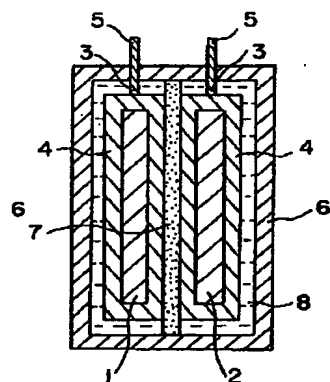
【図3】図3は比較例1・電池の1サイクル目の放電容*

*量を100としたとき、各充電サイクル毎の放電容量(%)を示す。

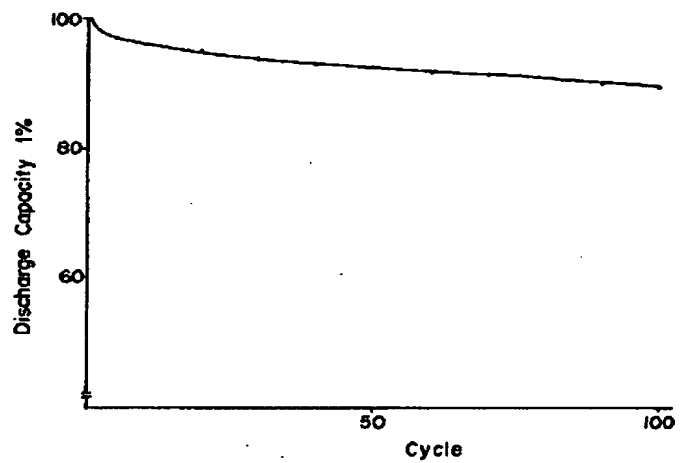
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 集電棒
- 4 SUSネット
- 5 外部電極
- 6 電池ケース
- 7 セパレート
- 8 電解液

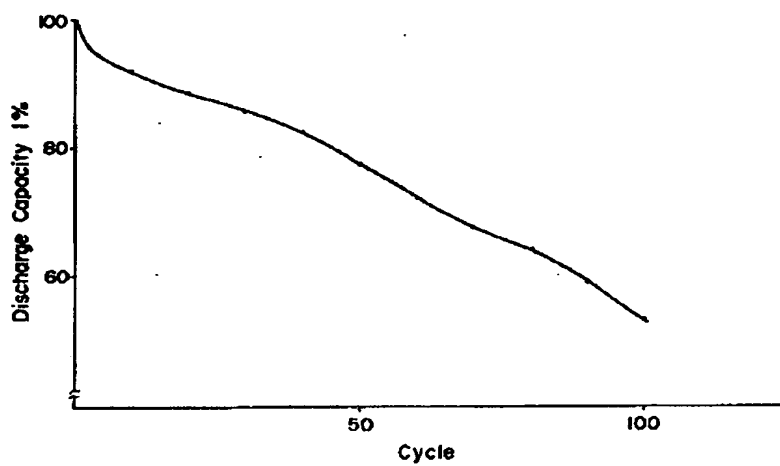
【図 1】



【図 2】



【図 3】



(54) NONAQUEOUS BATTERY

- (11) 5-67466 (A) (43) 19.3.1993 JP
 (21) Appl. No. 3-228055 (22) 9.9.1991
 (71) ASahi CHEM IND CO LTD (72) YOSHIO SUZUKI(1)
 (51) Int. Cl⁵. H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40

PURPOSE: To improve cycle properties by using specified lithium composite oxide as a positive electrode active material.

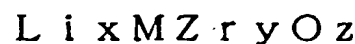
CONSTITUTION: A specified oxide having the formular I is obtained by mixing oxides, hydroxides, carbonates, nitrates, organic acid salts, etc., of each metal of Li, A, and M and then sintering at 600-1000°C, preferably 800-960°C, in air or oxygen atmosphere. Using the resulting material as a positive electrode active material, the cycle properties are improved remarkably and excellent over charging properties are obtained. In the formular I, A stands for rubidium or cecium; M stands for metal mixture of mainly cobalt containing a few amount of nickel and/or manganese; $0.20 \leq x \leq 1.10$; $0.01 \leq y \leq 0.30$; $1.95 \leq z \leq 2.4$.

**(54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY**

- (11) 5-67467 (A) (43) 19.3.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-229175 (22) 9.9.1991
 (71) ASahi CHEM IND CO LTD (72) YOSHIO SUZUKI(1)
 (51) Int. Cl⁵. H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40

PURPOSE: To improve cycle properties by using specified lithium composite oxide as a positive electrode active material.

CONSTITUTION: A specified oxide having the formular I is obtained by mixing oxides, hydroxides, carbonates, nitrates, organic acid salts, etc., of each metal of Li, M, and Zr and then sintering at 600-1000°C, preferably 800-960°C, in air or oxygen atmosphere. Using the resulting material as a positive electrode active material, the cycle properties are improved remarkably. In the formular I, M stands for metal mixture of mainly cobalt containing a few amount of nickel and/or manganese; $0.35 \leq x \leq 1.70$; $0.01 \leq y \leq 0.30$; $1.95 \leq z \leq 3.0$.

**(54) MANUFACTURE OF POROUS CARBON PLATE**

- (11) 5-67469 (A) (43) 19.3.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-95874 (22) 25.4.1991
 (71) SHOWA DENKO K.K. (72) SHIGERU MURAKAMI(2)
 (51) Int. Cl⁵. H01M4/88, H01M4/86

PURPOSE: To obtain a carbon plate with stable properties by manufacturing a porous carbon plate without impregnating resin.

CONSTITUTION: Mixture paper sheets in which rayon fiber and acrylonitrile-type fiber are mixed in weight ratio 60/40 to 80/20 (rayon/acrylonitrile) are layered, heated, and press-molded to give a green molded body and carbonized by sintering. In this way, by eliminating the resin impregnation process, it becomes unnecessary to consider pre-heating by which resin hardening degree is determined and manufacturing processes which affect the properties such as uneven distribution of resin, etc., of a product due to gravity and thus a porous carbon plate having stable properties is obtained.